

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



35.C15586

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
	:	Examiner: Not Yet Assigned
MIKI OGAWA	)	
	:	Group Art Unit: 1762
Application No.: 09/910,886	)	
	:	
Filed: July 24, 2001	)	
	:	
For: METHOD OF PREPARING	)	
POROUS MATERIALS	:	October 15, 2001

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

RECEIVED  
OCT 17 2001  
TC 1700

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicant hereby claims priority under the International Convention and all rights to which he is entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese

Priority Applications:

2000-223642 (Pat.), filed July 25, 2000;

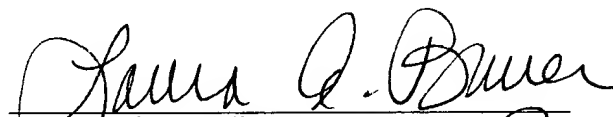
2000-382545 (Pat.), filed December 15, 2000; and

2001-200895 (Pat.), filed July 2, 2001.

Certified copies of the priority documents are enclosed.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
Attorney for Applicant  
Registration No. 89,767

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 207885 v 1

CFO 15586 US/kh



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-382545

出 願 人

Applicant(s):

キヤノン株式会社

RECEIVED

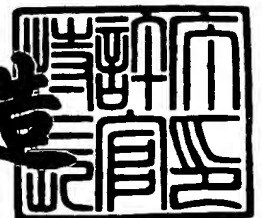
OCT 17 2001

TC 1700

2001年 8月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3073216

【書類名】 特許願

【整理番号】 4352015

【提出日】 平成12年12月15日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C23C 28/04

【発明の名称】 細孔を有する構造体の製造方法

【請求項の数】 16

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 小川 美紀

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

    【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

    【識別番号】 100069017

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

    【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 015417

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 細孔を有する構造体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 配向規制力を持った基板上に、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液をディップコート法で塗布する工程と、該基板を乾燥する工程とを含むことを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 2】 前記細孔を有する構造体が薄膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 3】 前記細孔を有する構造体が基板上の任意の位置に任意の形状にパターニングされていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 4】 前記配向規制力を持った基板上に疎水領域がパターニングされていることを特徴とする請求項 3 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 5】 前記配向規制力を持った基板上の疎水領域が有機シラン系自己組織化膜で形成されることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 6】 前記配向規制力を持った基板がシリコン単結晶の (1 1 0) 面であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 7】 前記配向規制力を持った基板が基板表面に高分子化合物を形成しラビング処理をした基板であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 8】 前記配向規制力を持った基板が基板表面に高分子化合物のラングミュアープロジェクト膜を形成した基板であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 9】 配向規制力を持った基板上に、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液をディップコート法で塗布する工程と、該基板を乾燥する工程と、該乾燥後に界面活性剤を除去する工程を含むことを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 1 0】 前記細孔を有する構造体が薄膜であることを特徴とする請求項 9 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 1 1】 前記細孔を有する構造体が基板上の任意の位置に任意の形状にパターンニングされていることを特徴とする請求項 9 または 1 0 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 1 2】 前記配向規制力を持った基板上に疎水領域がパターンニングされていることを特徴とする請求項 1 1 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 1 3】 前記配向規制力を持った基板上の疎水領域が有機シラン系自己組織化膜で形成されることを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 1 4】 前記配向規制力をもった基板がシリコン単結晶の（1 1 0）面であることを特徴とする請求項 9 乃至 1 3 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 1 5】 前記配向規制力を持った基板が基板表面に高分子化合物を形成しラビング処理をした基板であることを特徴とする請求項 9 乃至 1 3 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 1 6】 前記配向規制力を持った基板が基板表面に高分子化合物のラングミュアーブロッケット膜を形成した基板であることを特徴とする請求項 9 乃至 1 3 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は細孔を有する構造体の製造方法に関し、より詳しくは、触媒や吸着剤等に用いられる無機酸化物多孔体の応用に関連し、特に所望の方向に管状細孔の配向方向が制御されたシリカメソ構造体及びメソポーラスシリカの基板への形成技術に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

多孔質材料は、吸着、分離など様々な分野で利用されている。IUPACによれば、多孔体は、細孔径が2 nm以下のマイクロポーラス、2～50 nmのメソポーラス、50 nm以上のマクロポーラスに分類される。

## 【0003】

マイクロポーラスな多孔体には天然のアルミノケイ酸塩、合成アルミノケイ酸塩等のゼオライト、金属リン酸塩等が知られている。これらは、細孔のサイズを利用した選択的吸着、形状選択的触媒反応、分子サイズの反応容器として利用されている。報告されているマイクロポーラスクリスタルにおいては、細孔径は最大で1.5 nm程度であり、さらに径の大きな固体の合成はマイクロポアには吸着できないような嵩高い化合物の吸着、反応を行うために重要な課題である。

## 【0004】

このような大きなポアを有する物質としてシリカゲル、ピラー化粘土等が知られていたが、これらにおいては細孔径の分布が広く、細孔径の制御が問題であった。

このような背景の中、径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカの合成が、ほぼ同時に異なる二つの方法で開発された。

## 【0005】

一方は、“Nature”第359巻710頁に記載されているような界面活性剤の存在下においてケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成されるMCM-41と呼ばれる物質であり、他方は、“Journal of Chemical Society Chemical Communications”の1993巻680頁に記載されているような、層状ケイ酸の一種であるカネマイトの層間にアルキルアンモニウムをインターカレートさせて合成されるFSM-16と呼ばれる物質である。

## 【0006】

この両者ともに、界面活性剤の集合体が鋳型となってシリカの構造制御が行われていると考えられている。

これらの物質は、ゼオライトのポアに入らないような嵩高い分子に対する触媒や吸着剤として非常に有用な材料である。



## 【0007】

このような規則的な細孔構造を有するメソポーラスシリカは、種々のマクロスコピックな形態を示すことが知られている。例示すると、薄膜、ファイバー、微小球、モノリスなどが挙げられる。これらの多様な形態制御が可能であるがゆえに、メソポーラスシリカは、触媒、吸着剤以外に、光学材料や電子材料等の機能性材料への応用が期待されている。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

機能性材料への応用に必要な課題のひとつとして、シリカメソ構造体、及び、メソポーラスシリカを基板上に均一に保持する技術があげられる。

## 【0009】

基板上に均一なシリカメソ構造体薄膜を作成する方法としては、例えば“Chemical Communications”の1996巻1149頁に記載されているようなスピコートによる方法、“Nature”第389巻364頁に記載されているようなディップコートによる方法、“Nature”第379巻703頁に記載されているような固体表面に膜を析出させる方法等がある。これらの手法で作成されたシリカメソ構造体薄膜はチューブ状の細孔がヘキサゴナルパッキングした細孔構造を有している。

## 【0010】

上記の手法で作成したシリカメソ構造体薄膜の細孔内に分子、クラスター等の種々のゲスト種を取り込むことにより光学材料、電子材料としての応用が可能となる。この場合、シリカメソ構造体内のチューブ状の細孔構造の方向性を制御し、細孔内でのゲスト種の配向を達成することにより構造の異方性に基づく新しい物性を発現させることが大きな課題となる。

## 【0011】

しかし、スピコート膜等の場合には膜全体にわたってのメソ構造体の方向性がなく、ポアを配向させることができない。また、シリカメソ構造体を基板上に析出させる方法の場合には形成される膜の基板依存性が大きく、方向性を持った膜の形成は雲母やグラファイトのへき開面のような原子レベルでの秩序性のある

基板に限られており、これらの基板は機械的強度等の面で工業的な応用には好ましくなかった。

このため、安定な基板上に配向性を有するシリカメソ構造体薄膜を形成する技術が求められていた。

#### 【0012】

これを解決するための技術として、例えば“Chemistry of Materials”第12巻49頁に記載されているような、表面に高分子化合物薄膜を形成し、これに対しラビング処理を施した基板を用い、この基板上にシリカメソ構造体を析出させる方法や、“Journal of the American Chemical Society”第121巻7618頁に記載されているような基板にシリコン単結晶の(110)面を用いる方法が提案されている。

しかし、析出に必要な時間は数時間から数ヶ月と非常に長く、短時間の析出では非常に薄い膜しか形成できない。

#### 【0013】

一方、基板上の任意の位置に、任意の形状でシリカメソ構造体を作成する方法としては、例えば“Nature”第405巻56頁にペンによるリソグラフィーやインクジェット印刷を用いてパターニングする技術が発表されている。

#### 【0014】

しかし、“Nature”第405巻56頁記載の報告では、メソ構造体が基板上にパターニングされているが、細孔構造はヘキサゴナル構造ではなく、等方的なキュービック構造である。つまり、メソ構造体の方向性はない。光学材料や電子材料への応用を考えた場合、このポアの一軸配向性に基づく構造の異方性は非常に重要である。このため、短時間、低コストで一軸配向性の細孔構造を有するメソ構造体の薄膜を作成する技術が求められていた。

#### 【0015】

本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、一軸配向性の細孔構造を有し、連続性、均一性の高い構造体、特にシリカメソ構造体、及びメソポーラスシリカを簡単、かつ、短時間で任意の基板上に形成する方法を提供するものである。

【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、配向規制力を持った基板上に、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液をディップコート法で塗布する工程と、該基板を乾燥する工程とを含むことを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法である。

【 0 0 1 7 】

また、配向規制力を持った基板上に、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液をディップコート法で塗布する工程と、該基板を乾燥する工程と、該乾燥後に界面活性剤を除去する工程を含むことを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法に関する。

【 0 0 1 8 】

また、前記細孔を有する構造体が薄膜であることを特徴とする。

また、前記細孔を有する構造体が基板上の任意の位置に任意の形状にパターンニングされていることを特徴とする。

また、前記配向規制力を持った基板上に疎水領域がパターンニングされていることを特徴とする。

また、前記配向規制力を持った基板上の疎水領域が有機シラン系自己組織化膜で形成されることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

また、前記配向規制力をもった基板がシリコン単結晶の（1 1 0）面であることを特徴とする。

また、前記配向規制力を持った基板が基板表面に高分子化合物を形成しラビング処理をした基板であることを特徴とする。

また、前記配向規制力を持った基板が基板表面に高分子化合物のラングミュアープロジェクト膜を形成した基板であることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下、実施態様を用いて本発明を説明する。

本発明は、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜の形成方法に

において、配向規制力を持った基板上にケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液をディップコート法により塗布する工程と、該基板を乾燥する工程からなることを特徴とする。

## 【 0 0 2 1 】

また、一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカ薄膜の形成方法において、配向規制力を持った基板上にケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液をディップコート法により塗布する工程と、該基板を乾燥する工程と、該乾燥後該界面活性剤を除去する工程からなることを特徴とする。

## 【 0 0 2 2 】

本発明の配向性シリカメソ構造体薄膜を形成する基板には、シリコン単結晶の(110)面基板を用いることが好ましい。この基板の場合は、それ自体がメソ構造体の配向を規制する力を持っているため洗浄のみで使用出来、簡便である。

## 【 0 0 2 3 】

本発明の配向性シリカメソ構造体薄膜を形成する基板には、ガラス等の一般的な基板を用いることも可能である。この場合、その表面に高分子化合物の薄膜が形成されていて、さらにこれに対してラビング処理を施したものをを用いればよい。

## 【 0 0 2 4 】

高分子化合物薄膜を形成する基板の材質に特に限定はないが、酸性条件に対して安定なものが好ましい。例示すると、石英ガラス、セラミクス、樹脂等が使用可能である。

## 【 0 0 2 5 】

ラビング処理は、スピコート等の手法により基板上にポリマーのコーティングを施し、これを布でラビングする方法が用いられる。通常、ラビング布はローラーに巻き付けられていて、回転するローラーを基板表面に接触させてラビングを行う。

## 【 0 0 2 6 】

また本発明によれば、一般的な基板の上に配向性メソ構造体を形成する場合、ラビングを施した高分子化合物薄膜のかわりに高分子化合物のラングミュアープ

ロジェット膜（LB膜）を用いてもよい。ラビングを施した高分子化合物薄膜を作成する場合より、LB膜作成の方が作成時間はかかるが、より基板表面を均一にすることが出来る。ラビング法ではラビングローラーの質によって傷等の問題があるが、LB膜を用いれば非常に欠陥の少ない基板表面が得られる。

## 【0027】

よって、後に説明する反応溶液塗布の際も基板全面が均一なため、シリカメソ構造体、及びメソポーラスシリカの膜内の構造等、質のばらつきも少なく出来る。

## 【0028】

LB膜は、水面上に展開された単分子膜を基板上に移しとった膜であり、成膜を繰り返すことで所望の層数の膜を形成することができる。

## 【0029】

本発明でいうLB膜とは、基板上に形成されたLB膜に熱処理等の処理を施し、累積構造を保ったままで化学構造を変化させたLB膜誘導体の単分子累積膜を包含する。

## 【0030】

LB膜の成膜には一般的な方法が用いられる。

一般的なLB膜の成膜装置を模式的に図1に示す。図1において、11は純水12を満たした水槽である。13は固定バリアであり、不図示の表面圧センサーがつけられている。水面上の単分子層16は、目的の物質または目的物質前駆体の溶解した液体を可動バリア14との間の領域の水面上に滴下することで形成され、可動バリア14の移動によって表面圧が印加される構造になっている。可動バリアは、基板に膜を成膜する間一定の表面圧が印加されるように表面圧センサーによってその位置が制御されている。

## 【0031】

純水は不図示の給水装置、及び排水装置により常に清浄なものが供給される様になっている。

水槽11には一部窪みが設けられており、この位置に基板15が保持され、不図示の並進装置によって一定の速度で上下する構造になっている。水面上の膜は

基板が水中に入っていく際、及び引き上げられる際に基板上に移し取られる。

【 0 0 3 2 】

本発明で用いられる L B 膜はこの様な装置を用いて、水面上に展開された単分子層に表面圧をかけながら、基板を水中に出し入れすることで基板上に 1 層ずつ単分子層を形成することにより得られる。

【 0 0 3 3 】

膜の形態及び性質は、表面圧、基板の押し込み／引き上げの際の移動速度、及び層数でコントロールされる。成膜の際の表面圧は、表面積－表面圧曲線から最適な条件が決定されるが、一般的には数  $\text{mN/m}$  から数十  $\text{mN/m}$  の値である。また、基板の移動速度は、一般的には数  $\text{mm/分}$  ～数百  $\text{mm/分}$  である。

【 0 0 3 4 】

L B 膜の成膜方法は、以上述べたような方法が一般的であるが、本発明に用いられる L B 膜の成膜方法はこれに限定されず、例えば、サブフェイズである水の流動を用いるような方法を用いることもできる。

【 0 0 3 5 】

L B 膜を成膜する基板の材質にも特に限定はなく、酸性条件に対して安定なものが好ましい。例示すると、石英ガラス、セラミクス、樹脂等が使用可能である。

【 0 0 3 6 】

次に、基板上にシリカメソ構造体をパターニングする方法について説明する。

基板上にシリカメソ構造体をパターニングしたい場合は、前記配向規制力を持った基板上に親水部分と疎水部分の領域を形成すればよい。後に説明する基板上に塗布する反応溶液はアルコール／水の混合溶液である。該反応溶液が基板全面にディップコート法で塗布されるが、疎水領域には反応溶液はコートされず、親水領域に選択的に反応溶液がコートされる。

【 0 0 3 7 】

特に、塗布後、乾燥過程では、まずアルコールが蒸発し水分濃度が増えることで、選択的に親水領域に引き寄せられる。よって、親水領域においてのみメソ構造体が形成し、基板上の任意の位置に任意の形状でパターニングが可能となる。

また、該親水領域が配向規制力を持った基板表面であれば、パターンニングされたメソ構造体は一軸配向性を持つことになる。つまり、配向規制力を持った基板より、より疎水性の領域をパターンニングすればよいのである。

## 【 0 0 3 8 】

疎水領域を付与する方法としては、例えばシリコン単結晶表面に有機シラン系自己組織化膜を作成する方法があり、該自己組織化膜のパターンニング法も自己組織化分子を溶解した溶液をスタンプする方法、自己組織化膜に紫外光に対する感受性の高い芳香族環やメルカプト基を有する分子を用いて光露光で行う方法等既存の方法で構わない。

## 【 0 0 3 9 】

疎水領域をパターンニングする方法としては、他にもレジスト膜を利用する方法等種々存在するが、基板表面において反応溶液が塗れる領域と塗れない領域を作ることが出来ればこれに限らない。

## 【 0 0 4 0 】

次に本発明のシリカメソ構造体の形成に用いる反応溶液について説明する。反応溶液には、溶媒としてアルコール／水、例えばエタノール／水の混合溶媒を用いる。該溶媒は界面活性剤及び、ケイ素のアルコキシドを溶解できればこれに限らない。前記溶媒に界面活性剤が臨界ミセル濃度より低い濃度で添加される。さらに、塩酸等の酸を混合することで  $\text{SiO}_2$  の等電点である  $\text{pH} = 2$  に調整したものに、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランのようなケイ素のアルコキシドを混合しシリカゾルを調整する。

## 【 0 0 4 1 】

界面活性剤は、4級アルキルアンモニウムのようなカチオン性界面活性剤、ポリエチレンオキシド等を親水基として含む非イオン性界面活性剤等の中から適宜選択される。使用する界面活性剤分子の長さは、目的のメソ構造の細孔径に応じて決められる。また、界面活性剤ミセルの径を大きくするために、メシチレンのような添加物を加えても良い。

## 【 0 0 4 2 】

酸性側、特に等電点の近くでは  $\text{SiO}_2$  の沈殿の発生速度は小さく、塩基性条

件の下での反応の場合のようにアルコキシドの添加後瞬間的に沈殿が発生することはない。

【 0 0 4 3 】

次に、シリカメソ構造体薄膜の基板への形成方法について説明する。

薄膜形成は反応溶液を基板上に塗布し、乾燥させることで行う。簡便かつ短時間に出来る塗布方法としてディップコート法が有効である。これは、反応溶液に基板を浸し、一定速度で基板を引き上げることで基板上に均一に溶液を塗布する方法である。塗布量、つまり形成される薄膜の膜厚は、例えば引き上げ速度で制御が可能である。引き上げ速度が速ければ薄く、遅ければ厚い膜となる。

【 0 0 4 4 】

次にメソ構造体の形成方法について説明する。

前記塗布方法によって前記基板上に塗布された反応溶液中では溶媒が蒸発するに従って、界面活性剤の濃度が臨界ミセル濃度を超え、界面活性剤の自己集合が始まり、さらにシリカー界面活性剤の自己組織化が促進される。このとき、前記配向規制力を持った基板を用いると、基板、薄膜界面付近のメソ構造のみならず、薄膜内全領域において、一軸配向性の細孔構造を有するメソ構造体が形成される。

【 0 0 4 5 】

これは、溶媒が蒸発した後の薄膜内部が完全な固体状態になるのではなく、半固体状態であり、シリカー界面活性剤の集合体が安定な配置に移動できるためと考えられる。

【 0 0 4 6 】

また、本発明では、このシリカメソ構造体薄膜から、細孔中に存在するテンプレート界面活性剤ミセルを除去することでメソポーラスシリカ薄膜を作成することができる。界面活性剤の除去には、焼成、溶剤による抽出等が用いられる。

【 0 0 4 7 】

例えば、空气中、350℃で10時間焼成することによって、メソ構造、及びその一軸配向性をほとんど破壊することなくシリカメソ構造体から完全に界面活性剤を除去することができる。



## 【0048】

また、溶剤抽出を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成に耐えられない材質の基板上にメソポーラスシリカを形成することが可能である。

これら以外の方法であっても、シリカメソ構造及びその一軸配向性を破壊せずに界面活性剤を除去できる方法であれば適用することが可能である。

## 【0049】

以上説明した本発明の要旨は、配向規制力を持った基板に、ディップコート法でケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を塗布し、乾燥させることで、一軸配向性の細孔構造を有し、均一性、連続性の高いシリカメソ構造体薄膜、及びメソポーラスシリカ薄膜を得るものである。

## 【0050】

## 【実施例】

以下、実施例を用いてさらに詳細に本発明を説明するが、本発明は、その実施例に限定されるものではなく、材料、反応条件等は、同様な構造のシリカメソ構造体薄膜、及びメソポーラスシリカ薄膜が得られる範囲で自由に変えることが可能である。

## 【0051】

## 実施例1

本実施例は、シリコン単結晶の(110)面を基板として用い、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜の形成を行った例である。

まず、体積抵抗率が $1 \sim 2 \Omega \text{ cm}$ のn型シリコン(110)基板の表面をHF溶液で処理し、表面の酸化物を除去した。

## 【0052】

次にテトラエトキシシラン(TEOS)：エタノール：純水：塩酸をモル比で $1 : 3.8 : 1 : 5 \times 10^{-5}$ の割合で混合し、 $60^\circ\text{C}$ で1時間半還流した。

その後、エタノールに溶かしたポリオキシエチレン(10)ヘキサデシルエーテル $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}]$ を加え、さらにエタノール、水、塩酸を加えて薄めて、最終的にTEOS：、エタノール：純水：塩酸：ポリオキシ

エチレン（10）ヘキサデシルエーテルがモル比で1：22：5：0.004：0.075になるように反応溶液を調整した。

【0053】

この反応溶液をディップコート法により前記基板上に塗布し、室温で乾燥させた。引き上げ速度は8cm/minである。

この基板を空气中で乾燥後に観察すると、全面に均一かつ、連続な薄膜が形成されていることが確認された。

【0054】

この基板上に形成された透明薄膜に対してX線回折分析を行った。その結果、面間隔6.1nmの、ヘキサゴナル構造のシリカメソ構造体の（100）面に帰属される回折ピークが確認され、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

【0055】

このシリカメソ構造体薄膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、面内X線回折分析による評価を行った。この方法は、“Chemistry of Materials”第11巻1609頁に記載されているような、基板に垂直な（110）面に起因するX線回折強度の面内回転依存性を測定するもので、メソチャンネルの配向方向とその分布を調べることができる。

【0056】

面内X線回折分析の結果、本実施例で作成されたシリカメソ構造体薄膜は一軸配向性を有しており、その配向方向の分布は半値幅が約29°であることが示された。

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上に、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜を形成できることが確認された。

【0057】

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板をマッフル炉に入れ、1℃/分の昇温速度で350℃まで昇温し、空气中で10時間焼成した。焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

【 0 0 5 8 】

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板のX線回折分析の結果、面間隔 5. 8 nm の回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、メソポーラスシリカ薄膜が形成されていることが確認された。

【 0 0 5 9 】

焼成後のメソポーラスシリカ薄膜に対しても面内X線回折分析を行い、( 1 1 0 ) 面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約 2 9 ° であり、このことから、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

【 0 0 6 0 】

よって、これらの結果から、本発明によって、基板上に均一かつ連続な、一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカ薄膜を形成できることが確認された。

【 0 0 6 1 】

実施例 2

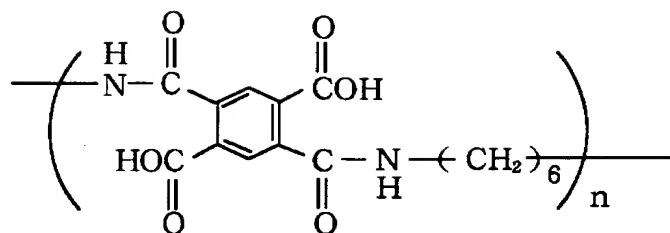
本実施例は、石英ガラス板上にポリマー薄膜を形成し、ラビング処理を施した基板を用いて、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体の薄膜形成を行った例である。

【 0 0 6 2 】

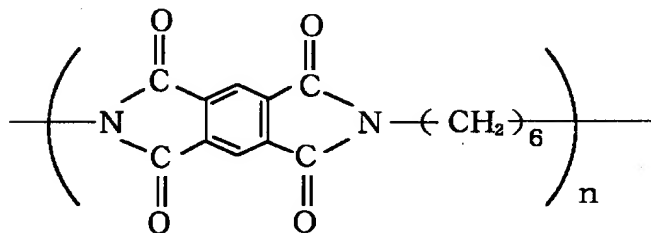
まず、石英ガラス板をアセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした後に、前駆体であるポリアミックス A の NMP 溶液をスピコートにより塗布し、2 0 0 ° C で 1 時間焼成して、以下の構造を有するポリイミド A の薄膜を形成した。

【 0 0 6 3 】

【化 1】



(ポリアミック酸 A)



(ポリアミド A)

【0064】

これに対して、下記の表 1 の条件で、基板全体に一方向のラビング処理を施し、シリカメソ構造体を形成させるための基板として用いた。

【0065】

【表 1】

表 1          ポリイミド A のラビング条件

布材質	ナイロン
ローラー径 ( mm )	24
押し込み ( mm )	0.4
回転数 ( rpm )	1000
ステージ速度 ( mm/min )	600
繰り返し回転	2

## 【0066】

次に実施例 1 と同様に反応溶液を調整し、この反応溶液をディップコート法を使って前記基板上に塗布し、室温で乾燥させた。ディップコート時の基板の移動方向は、ラビング方向に対して直交するように基板をセットした。

## 【0067】

この基板を空气中で乾燥後に観察すると、全面に均一かつ連続な薄膜が形成されていることが確認された。

この基板上に形成された透明薄膜に対して X 線回折分析を行ったところ実施例 1 とほぼ同様な結果が得られ、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

## 【0068】

また、このシリカメソ構造体中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、実施例 1 と同様な方法で面内 X 線回折分析による評価を行った。

その結果、配向方向の分布は半値幅が約  $14^{\circ}$  であり、細孔の配向方向は基板のラビング方向に直交する方向であった。これより、本発明の方法によって、基板上に一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜を形成できることが確認された。

## 【0069】

また、本実施例における前記半値幅約  $14^{\circ}$  は実施例1と比較して非常に狭く、配向性が良好であることが確認された。

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板を実施例1と同様な方法で焼成したところ、焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

## 【0070】

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板のX線回折分析の結果、面間隔  $5.9\text{ nm}$  の回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

## 【0071】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、連続かつ均一なメソポーラスシリカ薄膜が形成されていることが確認された。

## 【0072】

焼成後のメソポーラスシリカ薄膜に対しても面内X線回折分析を行い、 $(110)$  面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約  $13^{\circ}$  であり、本実施例で作成したシリカメソ構造体薄膜は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

よって、本発明の方法により、基板上に、一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカ薄膜を形成できることが確認された。

## 【0073】

## 実施例3

本実施例は、実施例2で使用したのと同じ構造のポリイミドAのLB膜を形成した基板上を用いて、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体の薄膜形成を行った例である。

## 【0074】

ポリアミック酸AとN, N-ジメチルヘキサデシルアミンとを1:2のモル比で混合し、ポリアミック酸AのN, N-ジメチルヘキサデシルアミン塩を作成し

た。これをN，N-ジメチルアセトアミドに溶解し0.5 mMの溶液とし、この溶液を20℃に保ったLB膜成膜装置の水面上に滴下した。水面上に形成された単分子膜は、30 mN/mの一定の表面圧を印加しながら、5.4 mm/minのディップ速度で基板上に移し取った。

## 【0075】

基板はアセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした石英ガラス基板を用いた。

基板上に30層のポリアミック酸アルキルアミン塩LB膜を成膜した後、窒素ガスフローの下で300℃で30分間焼成してポリイミドAのLB膜を形成した。ポリアミック酸の脱水閉環によるイミド化、及びアルキルアミンの脱離は赤外吸収スペクトルより確認した。

## 【0076】

実施例1で用いた反応溶液と同様な反応溶液を調整し、この反応溶液をディップコート法を用いて前記基板上に実施例1と同様に塗布し、室温で乾燥させた。ディップコート時の基板の移動方向は、LB膜作成時の基板の移動方向に対して直交するように基板をセットした。

## 【0077】

この基板を空气中で乾燥後に観察すると、全面に均一かつ連続な薄膜が形成されていることが確認された。

この基板上に形成された透明薄膜に対してX線回折分析を行ったところ実施例1とほぼ同様な結果が得られ、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

## 【0078】

このシリカメソ構造体中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、実施例1と同様に面内X線回折分析による評価を行った。

その結果、配向方向の分布は半値幅が約12°であり、細孔の配向方向はLB膜作成時の基板の移動方向に直交する方向であった。これより、本発明の方法によって、基板上に、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜を形成できることが確認された。

## 【 0 0 7 9 】

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板を実施例 1 と同様な方法で焼成したところ、焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

## 【 0 0 8 0 】

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板の X 線回折分析の結果、面間隔 5. 9 n m の回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

## 【 0 0 8 1 】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、メソポーラスシリカが形成されていることが確認された。

## 【 0 0 8 2 】

焼成後のメソポーラスシリカ薄膜に対しても面内 X 線回折分析を行い、( 1 1 0 ) 面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約 1 2 ° であり、このことから、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上に一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカ薄膜を形成できることが確認された。

## 【 0 0 8 3 】

## 実施例 4

本実施例は、実施例 1 と同様にシリコン単結晶の ( 1 1 0 ) 面を基板を用い、さらに表面に有機シラン系自己組織化膜を形成することで、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体のパターン形成を行った例である。

自己組織化分子としてオクタデシルトリクロロシラン  $[\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{17} \text{SiCl}_3]$  を用いて前記基板上に図 2 のようにスタンプ法でパターンニングした。

## 【 0 0 8 4 】

2 1 が自己組織化膜がパターンニングされている領域、2 2 がシリコン基板表面が露出している領域である。表面にはアルキル鎖が露出するため、この有機シラ



ン系自己組織化膜が形成された領域は疎水領域となる。よって、21は疎水領域、22は親水領域となる。

## 【0085】

次に、実施例1で用いた反応溶液と同様な反応溶液を調整し、この反応溶液をディップコート法を用いて前記基板上に実施例1と同様に塗布し、室温で乾燥させた。

この基板を空気中で乾燥後に観察すると、シリコン基板表面が露出していた領域22のみに、図3の32のように透明な薄膜パターンが形成されていることが確認された。

## 【0086】

この基板上にパターンニングされた透明薄膜に対してX線回折分析を行ったところ実施例1とほぼ同様な結果が得られ、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

## 【0087】

このシリカメソ構造体中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、実施例1と同様に面内X線回折分析による評価を行った。その結果、配向方向の分布は半値幅が約30°であり、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を形成できることが確認された。

## 【0088】

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板を実施例1と同様な方法で焼成したところ、焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

## 【0089】

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板のX線回折分析の結果、面間隔5.9nmの回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

## 【0090】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤

に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、メソポーラスシリカが形成されていることが確認された。

#### 【0091】

焼成後のパターンニングされたメソポーラスシリカに対しても面内X線回折分析を行い、(110)面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約30°であり、このことから、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

#### 【0092】

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体、及び、メソポーラスシリカを形成できることが確認された。

#### 【0093】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、配向規制力を持ったシリコン(110)基板、もしくは任意の基板に高分子化合物の薄膜を形成した後にラビング処理を施すことによって配向規制力を付与した基板、もしくは高分子化合物のLB膜を形成することによって配向規制力を付与した基板に、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液をディップコート法で塗布し乾燥させることで、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜及びメソポーラスシリカ薄膜を得ることが出来る。

#### 【0094】

また、前記配向規制力を持った基板上に疎水領域を設け、前記溶液が選択的に塗布される領域をパターンニングすることで、一軸配向性の細孔構造を有し、かつ任意の形状にパターンニングされたシリカメソ構造体及びメソポーラスシリカを得ることが出来る。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明に用いられるLB膜の成膜装置を示す模式図である。

【図 2】

本発明の実施例 4 で作成した疎水性自己組織化膜形成パターンを示す模式図である。

【図 3】

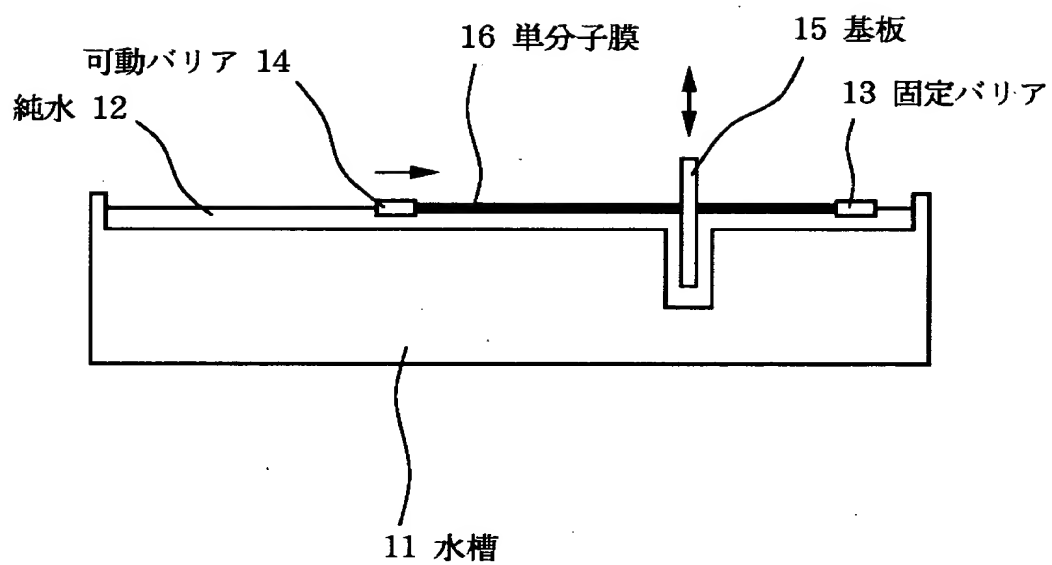
本発明の実施例 4 で作成した基板上の透明薄膜のパターンを示す模式図である。

【符号の説明】

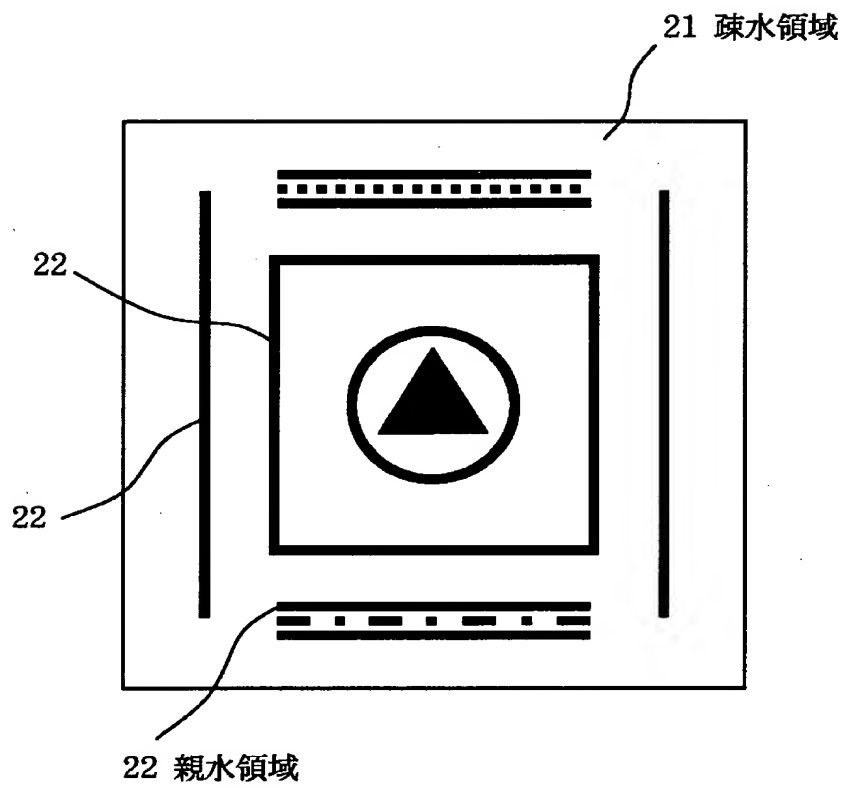
- 1 1 水槽
- 1 2 純水
- 1 3 固定バリア
- 1 4 可動バリア
- 1 5 基板
- 1 6 水面上の単分子層
- 2 1 自己組織化膜が形成されている疎水領域
- 2 2 シリコン基板表面が露出している親水領域
- 3 1 基板
- 3 2 透明薄膜パターン

【書類名】 図面

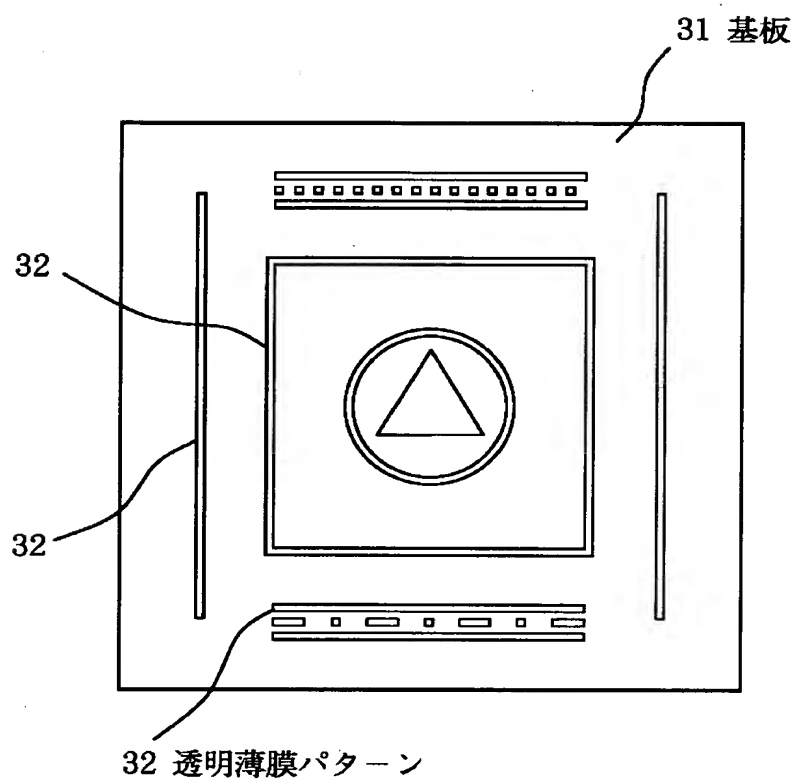
【図 1】



【図 2】



【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 一軸配向性の細孔構造を有し、連続性、均一性の高い構造体、特にシリカメソ構造体、及びメソポーラスシリカを簡単、かつ、短時間で任意の基板上に形成する方法を提供する。

【解決手段】 配向規制力を持ったシリコン（1 1 0）基板、もしくは任意の基板に高分子化合物の薄膜を形成した後にラビング処理を施すことによって配向規制力を付与した基板、もしくは高分子化合物のLB膜を形成することによって配向規制力を付与した基板に、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液をディップコート法で塗布し乾燥させる、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜及びメソポーラスシリカ薄膜の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社